

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-046132  
(43)Date of publication of application : 15.03.1984

(51)Int.CI. B01J 23/88  
B01J 27/18  
C07C 45/33  
C07C 47/21

(21)Application number : 57-153819 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD  
(22)Date of filing : 06.09.1982 (72)Inventor : SAITO NOBORU  
SATAKE TAKESHI  
AOKI RYUJI  
NAGAI ISAO

## (54) CATALYST FOR SYNTHESIS OF METHACROLEIN

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst composition for obtaining methacrolein in high selectively and high yield, by forming a ring shaped catalyst from catalytically active substance shown by formula.

CONSTITUTION: This catalyst is a ring shaped one having a shape with an outer diameter of 3.0W10.0mm and a length of 0.5W2.0 times of the outer diameter and having a through hole with an inner diameter of 0.1W0.7 times of the outer diameter in the longitudinal axis direction thereof and formed of catalytically active substance shown by formula  $Mo_aW_bB_iC_fFe_dA_eB_fC_gD_hO_x$  (wherein A is Ni or Co; B is alkali metal, alkaline earth metal or Ti; C is P, Te, Sb or the like and D is one kind among Si, Al, Ti or the like. (aWh) and (x) respectively show the atomic numbers of Mo, W, Bi, Fe, AWD and O and, when (a) is fixed to 12, (b) is 0W10, (c) is 0.1W10.0, (d) is 0.1W2.0, (f) is 0W10, (g) is 0W4 and (h) is 0W 30 and (x) takes a numerical value determined by the oxidation state of each element).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 特許公報 (B2)

昭62-36740

⑬ Int. Cl.	識別記号	序内整理番号	⑭ 公告 昭和62年(1987)8月8日
B 01 J 23/88		7918-4G	
		6750-4G	
C 07 C 45/35		7188-4H	
		7188-4H	
		8018-4H	
45/37			
47/22			
// B 01 J 35/02		7158-4G	発明の数 1 (全7頁)

## ⑮ 発明の名称 メタクロレイン合成用触媒

⑯ 特願 昭57-153819

⑯ 公開 昭59-46132

⑯ 出願 昭57(1982)9月6日

⑯ 昭59(1984)3月15日

⑰ 発明者 齊藤昇 高槻市城西町4番15号B-201  
 ⑰ 発明者 佐竹剛 京都市西京区川島滑鈴町42  
 ⑰ 発明者 青木龍次 姫路市余部区下余部317の2  
 ⑰ 発明者 永井勲雄 吹田市新芦屋上27番E-201  
 ⑰ 出願人 日本触媒化学工業株式会社 大阪市東区高麗橋5丁目1番地  
 ⑰ 代理人 山口剛男  
 審査官 松本悟

1

2

## ⑰ 特許請求の範囲

1 3.0~10.0mmの外径で長さが外径の0.5~2.0倍の形状を有し、かつその縦軸方向に外径の0.1~0.7倍の内径からなる貫通孔を有するリング状触媒であり、また触媒を形成する触媒活性物質が下記一般式で示されてなることを特徴とするイソブチレンあるいはターシヤリーブタノールを空気または分子状酸素含有ガスによって接触気相酸化してメタクロレインを合成する触媒。

Mo<sub>a</sub> W<sub>b</sub> Bi<sub>c</sub> Fe<sub>d</sub> A<sub>e</sub> Br<sub>f</sub> C<sub>g</sub> D<sub>h</sub> O<sub>x</sub> 10

(ここで、Moはモリブデン、Wはタンクスチン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはニッケル、コバルトからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Cはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Dはシリコン、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素およびOは酸素を表わす。また、a, b, c, d, e, f, g, h, xは、それぞれMo, W, Bi, Fe, A, B, C, DおよびOの原子数を表

わし、a=12と固定したとき、b=0~10、c=0.1~10.0、d=0.1~20、e=2~20、f=0~10、g=0~4、h=0~30およびxは各々の元素の酸化状態により定まる数値をとる。)

## 5 発明の詳細な説明

本発明はイソブチレンあるいはターシヤリーブタノールを空気または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化せしめメタクロレインを高い選択性と高い收率でえるための触媒組成物に関する。

10 イソブチレンあるいはターシヤリーブタノールを接触気相酸化して、メタクロレインを製造するための触媒は、すでに多数提案されている。たとえば特公昭47-42241号、特開昭50-96513号、特公昭55-46374号、特開昭54-163509号、特開昭51-34107号、特開昭51-63112号、特開昭56-46832号等の各公報明細書がある。しかしながら、これらの公知触媒は実際に工業的使用にあたつては各明細書実施例記載にあるような高水準でメタクロレインの選択性および收率をえることは困難である。これは、実際の工業的反応においては、当該接触気相酸化が非常に発熱的反応であるために、触媒層中にホットスポットという局所的異常高温帯が発生し、過度の酸化反応が起きた

15 20

り、触媒の充填層高が長いため触媒層中での圧力が反応用ガス入口から出口に向つて絶えず変化するため理想的な反応からかけ離れているためであろうと考えられる。

本発明者らは、かかる不都合を排除し、工業的反応において高空間速度で反応させつつ、メタクロレンを高収率でえる触媒の開発を進めたところ、従来採用されてきた球状ないし円柱状の形状の触媒にくらべてきわめてすぐれた水準の触媒の形状を見出し本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は以下の如く特定される。

3.0~10.0mmの外径で長さが外径の0.5~2.0倍の形状を有し、かつその縦軸方向に外径の0.1~0.7倍の内径からなる貫通孔を有するリング状触媒であり、また触媒を形成する触媒活性物質が下記一般式で示されてなることを特徴とするメタクロレン合成分用触媒。

$Mo_a W_b Bi_c Fe_d A_e Br_f C_g D_h O_x$

(ここで、Moはモリブデン、Wはタンゲステン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはニッケル、コバルトからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Cはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素、Dはシリコン、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素およびOは酸素を表わす。また、a, b, c, d, e, f, g, h, xは、それぞれMo, W, Bi, Fe, A, B, C, DおよびOの原子数を表わし、a=12と固定したとき、b=0~10、c=0.1~10.0、d=0.1~20、e=2~20、f=0~10、g=0~4、h=0~30およびxは各々の元素の酸化状態により定まる数値をとる。)

本発明触媒によるすぐれた性能は以下の実施例で具体的に開示されるが、列挙すれば以下の3点となる。

(i) 触媒の形状を上記特定になるリング状にしたことにより触媒の幾何学的表面積が増大し、それにつれてターシャリーブタノールやイソブチレンの転化率が増大し、かつ触媒細孔内で生成したメタクロレンの細孔内拡散が脱離、拡散時の通路の短縮とあいまつて、球状、円柱状の

ものに比べて、すみやかになり、逐次反応であるメタクロレンからメタクリル酸、酢酸、二酸化炭素、一酸化炭素への反応が低下したこと。

5 (ii) リング状触媒にすることで当然予想されるのであるが、触媒層中での圧力損失が減じ、工業生産におけるプロアの電力費を低減することが可能となる。これは後述の実施例9および比較例1からも明らかなことであるが、外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状触媒を用いた場合と外径5.0mm、長さ5.5mm、貫通孔内径2.0mmのリング状触媒を用いた場合と触媒層での圧力損失が同水準となり触媒をより小粒径化することにより、触媒の幾何学的な表面積が増大し、その分だけ高活性、高選択性をえる目的およびそのための工夫が容易となるとう利点をもたらすことになる。

(iii) また、本発明の触媒は、触媒の寿命が伸びるという利点を有している。すなわち一般に、接触気相酸化が非常に発熱的であるために起こる局所異常高温帯の温度を低下させる。より具体的にはリング状触媒にすることによる除熱効果の増大と、先に述べたメタクリル酸、酢酸、二酸化炭素、一酸化炭素への逐次反応による発熱の減少および最適反応温度をより低くしうることがあいまつてホットスポットの温度が低下し、その結果反応中に触媒成分の一つであるモリブデンの飛散が原因で起こる圧力損失の上昇率と性能の劣化が小さくなり触媒の寿命をのばす結果となること。

その他の利点については、以下の叙述のうちに明らかになるであろう。

本発明にかかる触媒は公知の方法により調製される。たとえば、触媒組成物を沈殿法、混練法などにより粉体もしくは粘土状にまで固形化し、これに必要に応じてカーボンブラック、ステアリン酸、デンプン、ポリアクリル酸、鉱油または植物油さらに水などを少量加えて錠剤機や押出成型機などでリング状に成型し、400~700°Cの温度下空気気流中ないし窒素気流中焼成し触媒酸化物としての触媒をえる。

本発明にかかる触媒酸化物の原料は、上述の如き調製工程において酸化物の形に分解されうる化合物が推奨される。たとえば硝酸塩、アンモニウ

ム塩、有機酸塩、水酸化物、酸化物、金属酸、金属酸アンモニウム塩などである。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムのうちから選ばれる。

アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムのうちから選ばれる。

また、本発明特定になる元素組成の触媒酸化物であつても、上記特定になる形状を外れると、工業的な使用に際しては所期の性能を達成しえないことは、後述の比較例に見る如くであるが、さらに好ましい形状としては、リング形成の肉厚部の平均厚さが1.0~4.0mmとなるように形成されると、きわめて良好な触媒性能を発揮することがわかつた。肉厚は薄くしすぎると触媒の強度低下を招くので1.0mm以上であることが好ましい。

本発明による接触気相酸化反応は原料ガス組成として1~10容量%のイソブチレンまたはターシヤリーブタノール、3~20容量%の分子状酸素、0~60容量%の水蒸気および20~80容量%の不活性ガス、たとえば窒素、炭酸ガスなどからなる混合ガスを前記のよにして調整された触媒上に250~450°Cの温度範囲および常圧~10気圧の圧力下、空間速度300~5000hr<sup>-1</sup>で導入することによつて逐行される。

次に実施例および比較例によつて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本明細書における転化率、選択率および単流収率はそれぞれ次の通り定義される。

$$\text{転化率} = \frac{\text{反応したイソブチレンまたはターシヤリーブタノールのモル数}}{\text{供給したイソブチレンまたはターシヤリーブタノールのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率} = \frac{\text{生成したメタクロレインのモル数}}{\text{反応したイソブチレンまたはターシヤリーブタノールのモル数}} \times 100$$

$$\text{単流収率} = \frac{\text{生成したメタクロレインのモル数}}{\text{供給したイソブチレンまたはターシヤリーブタノールのモル数}} \times 100$$

#### 実施例 1

水1000mlに硝酸コバルト1456g、硝酸第二鉄202gを溶解させた。また硝酸ビスマス243gを濃硝酸30mlと水120mlの硝酸水溶液に溶解させた。これとは別に、水3000mlを加熱攪拌しつつ、その中にバラモリブデン酸アンモニウム1059g、バラ

タンゲステン酸アンモニウム265gをそれぞれ混入溶解し、この溶液に上記2つの硝酸塩水溶液の混合物を滴下混合し、ついで硝酸セシウム39.0gを100mlの水に溶解した水溶液、さらに20重量%濃度のシリカゾル203gを順次添加混合した。かくしてえられた懸濁液を加熱攪拌後、蒸発乾固せしめたのち、外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通孔内径1.0mmに成型し、空気流通下500°Cで6時間焼成した。

この触媒酸化物の組成は酸素を除いた原子比で  $\text{Mo}_{12}\text{W}_2\text{Co}_{10}\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Si}_{1.35}\text{Cs}_{0.4}$  であつた。

こうしてえられた触媒1500mlを直径25.4mmの鋼鉄製反応管に充填し、イソブチレン6容量%、酸素13.2容量%、水蒸気15容量%、窒素65.8容量%から成る組成の混合ガスを導入し、反応温度340°C、空間速度1600hr<sup>-1</sup>で反応を逐行した。反応中の圧力損失、△T(反応温度とホットスポットの温度差)および収率を表-1に示す。

#### 実施例 2, 3

実施例1の場合の貫通内径をそれぞれ2mm、3mmにした以外は実施例1におけると同様の触媒を調製し、同様の反応を行なつた。反応中の圧力損失、△Tおよび収率を表-1に示す。

#### 比較例 1

実施例1の触媒で外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状に成型し、実施例1におけると全く同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、△Tおよび収率を表-1に示す。

#### 比較例 2

実施例1の場合の貫通内径を0.5mmにした以外は実施例1におけると同様の触媒を調製し、同様の反応を行なつた。反応中の圧力損失、△Tおよび収率を表-1に示す。

#### 実施例 4

実施例1において硝酸セシウムにかえて硝酸ルビジウムと硝酸カリウムを用い、実施例1におけると同様に調製して、酸素を除いた原子比として  $\text{Mo}_{12}\text{W}_2\text{Co}_3\text{Bi}_3\text{Fe}_1\text{Si}_{1.35}\text{Rb}_{0.4}\text{K}_{0.1}$

なる触媒酸化物を外径4.0mm、長さ4.4mm、貫通内径1.0mmに成型し、実施例1におけると全く同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、△Tおよび収率を表-1に示す。

#### 比較例 3

実施例4の触媒を外径4.0mm、長さ4.4mmの円柱状に成型し、実施例1におけると全く同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、 $\Delta T$ および收率を表-1に示す。

## 実施例 5

実施例1においてパラタングステン酸アンモニウムの後にリン酸を加えること、また硝酸セシウムのかわりに硝酸タリウムを用いること以外は全く実施例1における同様に調製し、酸素を除いた原子比として $Mo_{12}W_2Co_{10}Bi_1Fe_1Si_{1.35}Tl_{0.4}P_{0.2}$ な\*

\*る触媒酸化物を外径8.0mm、長さ8.8mm、貫通内径3.0mmに成型し、実施例1におけると全く同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、 $\Delta T$ および收率を表-1に示す。

## 5 比較例 4

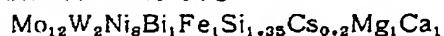
実施例5の触媒を外径8.0mm、長さ8.8mmの円柱状に成型し、実施例1におけると全く同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、 $\Delta T$ および收率を表-1に示す。

表 1

	触媒形状	イソブチレン転化率 (モル%)	選択性		単流收率		$\Delta T$ (°C)	圧力損失 (mmHg)
			メタクロレイン (モル%)	メタクリル酸 (モル%)	メタクロレイン (モル%)	メタクリル酸 (モル%)		
実施例 1	6.0mm $\phi$ × 6.6mm L (貫通内径1.0mm)	99.0	85.5	3.3	84.9	3.3	76	135
実施例 2	6.0mm $\phi$ × 6.6mm L (貫通内径2.0mm)	98.7	86.4	3.2	85.3	3.2	71	115
実施例 3	6.0mm $\phi$ × 6.6mm L (貫通内径3.0mm)	98.3	86.9	2.8	85.4	2.8	64	95
比較例 1	6.0mm $\phi$ × 6.6mm L	98.3	84.3	3.6	82.9	3.5	85	145
比較例 2	6.0mm $\phi$ × 6.6mm L (貫通内径0.5mm)	98.5	84.3	3.5	83.0	3.4	84	143
実施例 4	4.0mm $\phi$ × 4.4mm L (貫通内径1.0mm)	99.2	86.0	3.6	85.3	3.6	83	175
比較例 3	4.0mm $\phi$ × 4.4mm L	98.5	84.4	3.8	83.1	3.8	91	215
実施例 5	8.0mm $\phi$ × 8.8mm L (貫通内径3mm)	95.1	86.4	2.6	82.2	2.5	59	70
比較例 4	8.0mm $\phi$ × 8.8mm L	94.3	85.1	2.9	80.2	2.7	68	85

## 実施例 6

実施例1において硝酸コバルトのかわりに硝酸ニッケルを用いること、また硝酸セシウムと同時に硝酸マグネシウムと硝酸カルシウムを用いること以外は、全く実施例1におけると同様に調製し酸素を除いた原子比として



なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通内径2.0mmに成型し、実施例1におけると全く同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、 $\Delta T$ および收率を表-2に示す。

## 実施例 7

これまでの反応結果はすべて100時間経過時点での値であるが、実施例6の反応を2000時間行なつた値を表-2に示す。

## 比較例 5, 6

実施例6の触媒を外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状に成型し、実施例1と全く同様に反応を行なつた。100時間後、2000時間後の反応結果をそれぞれ表-2に示す。

## 実施例 8

実施例1において、パラタングステン酸アンモニウムを用いないこと、またシリカゾルを添加する前に硝酸鉛を用いること以外は、実施例1にお

けると同様に調製し、酸素を除いた原子比として \*T および収率を表-2に示す。



なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通内径2.0mmに成型し、空気流通下650°Cで4時間焼成した。こうしてえられた触媒を実施例1におけると同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、△T および収率を表-2に示す。

## 比較例 7

実施例8の触媒を外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状に成型し、実施例1におけると同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、△T および収率を表-2に示す。

表 - 2

触媒形状	反応時間 (hrs)	イソブチレン転化率 (モル%)	選択率		単流収率		△T (°C)	圧力損失 (mmHg)	
			メタクロレイン (モル%)	メタクリル酸 (モル%)	メタクロレイン (モル%)	メタクリル酸 (モル%)			
実施例 6	6.0mm φ × 6.6mm L (貫通内径2.0mm)	100	98.5	80.9	3.8	79.7	3.7	76	115
実施例 7	6.0mm φ × 6.6mm L (貫通内径2.0mm)	2000	98.3	81.2	3.6	79.8	3.5	71	117
比較例 5	6.0mm φ × 6.6mm L	100	98.0	77.5	4.3	76.0	4.2	92	145
比較例 6	6.0mm φ × 6.6mm L	2000	95.9	77.6	4.0	74.4	3.8	85	156
実施例 8	6.0mm φ × 6.6mm L (貫通内径2.0mm)	100	93.2	79.3	3.5	73.9	3.3	76	115
比較例 7	6.0mm φ × 6.6mm L	100	92.5	76.1	4.1	70.4	3.8	93	145

## 実施例 9

\*条件で反応を行なつた。反応中の圧力損失は比較

実施例1の触媒を外径5.0mm、長さ5.5mm、貫通内径2.0mmに成型し、実施例1におけると同様の\*を表-3に示す。

表 - 3

触媒形状	イソブチレン転化率 (モル%)	選択率		単流収率		△T (°C)	
		メタクロレイン (モル%)	メタクリル酸 (モル%)	メタクロレイン (モル%)	メタクリル酸 (モル%)		
実施例 9	5.0mm φ × 5.5mm L (貫通内径2.0mm)	99.1	86.5	3.3	85.7	3.3	77
比較例 1	6.0mm φ × 6.6mm L	98.3	84.3	3.6	82.9	3.5	85

## 実施例 10

パラタングステン酸アンモニウム、硝酸セシウムを用いないこと、また硝酸コバルト、シリカのかわりにそれぞれ硝酸ニッケル、二酸化チタンを用いること、又、三酸化アンチモンをパラモリブデン酸アンモニウムと同時に添加すること、さらに二酸化チタンの前に酸化第二スズと二酸化テルルを添加すること以外は実施例1と全く同様

に調製し、酸素を除いた原子比として



なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通内径2.0mmに成型し、実施例1におけると同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、△T および収率を表-4に示す。

## 比較例 8

実施例10の触媒を外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱

11

12

状に成型し、実施例1におけると同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、 $\Delta T$ および収率を表-4に示す。

## 実施例 11

パラタンクスチレン酸アンモニウムを用いないこと、また硝酸セシウムのかわりに硝酸カリウムを用いること、またシリカゾルの代わりに硝酸アルミニウムを用いること以外は、全く実施例1におけると同様に調製し、酸素を除いた原子比として



なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通内径2.0mmに成型し、空気流通下600°Cで6時間焼成した。こうしてえられた触媒を反応ガス組成として水蒸気をゼロとし、窒素80.8%とした以外は実施例1におけると同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、 $\Delta T$ および収率を表-4に示す。

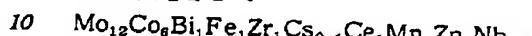
## 比較例 9

実施例11の触媒を外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状に成型し、実施例11におけると同様に反応を行

\*なつた。反応中の圧力損失、 $\Delta T$ および収率を表-4に示す。

## 実施例 12

パラタンクスチレン酸アンモニウムを用いないこと、シリカゾルの代わりに硝酸ジルコニウムを用いること、さらに最後に硝酸セリウム、硝酸マンガン、硝酸亜鉛、五酸化ニオブを用いること以外は全く実施例1におけると同様に調製し、酸素を除いた原子比として



なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通内径2.0mmに成型し、実施例1におけると同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、 $\Delta T$ および収率を表-4に示す。

## 比較例 10

実施例12の触媒を外径6.0mm、長さ6.6mmの円柱状に成型し、実施例1におけると同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、 $\Delta T$ および収率を表-4に示す。

4

表

	触媒形状	イソブチレン転化率 (モル%)	選択率		単流収率		$\Delta T$ (°C)	圧力損失 (mmHg)
			メタクロレイン (モル%)	メタクリル酸 (モル%)	メタクロレイン (モル%)	メタクリル酸 (モル%)		
実施例 10	6.0mm $\phi$ $\times$ 6.6mm L (貫通内径2.0mm)	90.3	78.4	3.2	70.8	2.9	83	115
比較例 8	6.0mm $\phi$ $\times$ 6.6mm L	89.5	75.5	3.5	67.6	3.1	93	145
実施例 11	6.0mm $\phi$ $\times$ 6.6mm L (貫通内径2.0mm)	95.1	76.4	4.1	72.7	3.9	91	115
比較例 9	6.0mm $\phi$ $\times$ 6.6mm L	94.5	72.7	5.0	68.7	4.7	101	145
実施例 12	6.0mm $\phi$ $\times$ 6.6mm L (貫通内径2.0mm)	92.7	74.3	5.7	68.9	5.3	92	115
比較例 10	6.0mm $\phi$ $\times$ 6.6mm L	92.1	71.0	6.5	65.4	6.0	100	145

## 実施例 13

実施例2の触媒を用いて、イソブチレンの代わりにターシヤリーブタノールにて反応を行なつた。反応条件は実施例1でイソブチレンの代わりにターシヤリーブタノール6容量%とした以外は全く同様に反応を行なつた。反応中の圧力損失、

$\Delta T$ および収率を表-5に示す。

## 比較例 11

比較例1の触媒を用いて、実施例13におけると同じ反応条件で反応を行なつた。反応中の圧力損失、 $\Delta T$ および収率を表-5に示す。

表 一 5

	触媒形状	ターシヤ リーブタ ノール転 化率 (モル%)	単流収率			$\Delta T$ (°C)	圧力損 失 (mmHg)
			メタクロ レイン (モル%)	メタクリ ル酸 (モル%)	イソブチ レン (モル%)		
実施例 13	6.0mm $\phi$ × 6.6mm L (貫通内径2.0mm)	100	85.8	2.9	1.5	67	115
比較例 11	6.0mm $\phi$ × 6.6mm L	100	83.2	3.4	1.9	79	145

平成 4. 2. 27 発行

第2部門(1) 特許法第17条の3の規定による補正の掲載 平 4. 2.27発行

昭和57年特許願第153819号(特公昭62-36740号、昭62.8.8発行の特許公報2(1)-39〔499〕号掲載)については特許法第17条の3の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl. <sup>5</sup>	特許第1622357号
B 01 J 23/88	識別記号 序内整理番号
27/192	8017-4G
C 07 C 45/35	6750-4G
45/37	6516-4H
47/22	6516-4H
// B 01 J 35/02	9049-4H
	2104-4G

記

1 第7頁表-5の次に「実施例 14

触媒の調製は実施例6に於けると同様に行なつた。ただし、その触媒の寸法は外径6.0mm、長さ10.8mm、貫通内径2.0mmになるように成形し、実施例1におけると全く同様に反応をおこなつた。反応中の圧力損失、△Tおよび収率を表-6に示す。

実施例 15

触媒の調製は実施例1において更に水酸化リチウムと硝酸ナトリウムを使用した以外は実施例1におけると同様に行ない、外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通内径2.0mmに成形し、空気流通下500°Cで6時間焼成した。酸素を除いた原子比は、 $Mo_{1.2}W_2Co_{1.0}Bi_1Fe_1Si_{1.45}Na_{0.05}Li_{0.05}Cs_{0.4}$ なる触媒酸化物を得た。こうして得られた触媒を実施例1におけると同様に反応を行つた。反応中の圧力損失、△T及び収率を表-6に示す。

実施例 16

実施例1において硝酸コバルトのかわりに硝酸ニッケルを用いること、また硝酸セシウムと同時に硝酸ストロンチウムと硝酸バリウムを用いること以外は、まったく実施例1におけると同様に触媒を調製し、酸素を除く原子比として、 $Mo_{1.2}W_2Ni_8Bi_1Fe_1Si_{1.45}Cs_{0.2}Sr_1Ba_{0.5}$ なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通内径2.0mmに成形し、実施例1におけると全く同様に反応をおこなつた。反応中の圧力損失、△T及び収率を表-6に示す。

実施例 17

実施例1において硝酸コバルトのかわりに硝酸ニッケルを用いること、また硝酸セシウムと同時に硝酸ベリリウムを用いる以外は、全く実施例1におけると同様に触媒を調製し、酸素を除いた原子比として、 $Mo_{1.2}W_2Ni_8Bi_1Fe_1Si_{1.45}Cs_{0.4}Be_1$ なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通内径2.0mmに成形し、実施例1におけると全く同様に反応をおこなつた。反応中の圧力損失、△T及び収率を表-6に示す。

実施例 18, 19

実施例18においては、実施例1の場合の外径を10.0mm、貫通内径を4.0mm、長さ10mmにした以外は実施例1におけると同様の触媒を調製し、同様の反応を行つた。実施例19においては、実施例1の場合の外径を3.0mm、貫通内径を0.5mm、長さ3.5mmにした以外は実施例1におけると同様に触媒を調製し、同様の反応を行つた。反応中の圧力損失、△Tおよび収率を表-6に示す。

比較例 12～17

実施例1と同様にして調製した触媒組成物を外径、長さおよび貫通孔内径を種々変えたリング状触媒に成形した。これらの比較触媒を使用して実施例1におけると全く同様に反応をおこなつた。反応中の圧力損失、△Tおよび収率を表-7に示す。

平成 4. 2. 27 発行

表 - 6

実施例	触媒形状			イソブチレン 転化率 モル%	選択率 モル%	
	D mm	d mm	L mm		メタクロレイン	メタクリル酸
14	6.0	2.0	10.8	97.7	81.6	3.0
15	6.0	2.0	6.6	99.2	79.6	4.5
16	6.0	2.0	6.6	78.2	81.3	4.0
17	6.0	2.0	6.6	98.0	81.6	4.1
18	10.0	4.0	10.0	96.7	87.8	2.5
19	3.0	0.5	3.5	99.8	85.5	4.0

表 - 6 (続き)

実施例	単流収率 モル%		△T °C	圧力損失 mmHg
	メタクロレイン	メタクリル酸		
14	79.7	2.9	72	96
15	79.0	4.5	79	133
16	79.8	3.9	76	120
17	80.0	4.0	74	116
18	84.9	2.4	61	82
19	85.2	4.0	87	187

表 - 7

比較例	触媒形状			イソブチレン 転化率 モル%	選択率 モル%	
	D mm	d mm	L mm		メタクロレイン	メタクリル酸
12	6.0	0.5	6.6	98.5	84.3	3.5
13	6.0	4.5	6.6	96.2	87.0	2.0
14	6.0	1.0	2.7	98.7	82.4	5.0
15	6.0	1.0	13.2	94.8	84.9	2.1
16	2.5	0.5	3.5	98.9	82.0	5.1
17	11.0	2.0	12.1	92.1	85.0	2.0

表 - 7 (続き)

比較例	単流収率 モル%		△T °C	圧力損失 mmHg
	メタクロレイン	メタクリル酸		
12	83.0	3.4	84	143
13	83.7	2.0	86	155
14	81.3	4.9	88	182
15	80.5	2.0	80	137
16	80.9	5.0	90	195
17	78.3	1.8	78	130

」を加入する。

訂-8(2)